

P14421 PC



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 41 01 843 C 1

⑮ Int. Cl. 5:
C 23 F 1/32
C 23 G 1/14
C 09 D 9/00

Al

DE 4101843 C1

⑯ Aktenzeichen: P 41 01 843.5-45
⑯ Anmeldetag: 23. 1. 91
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 4. 92

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑰ Patentinhaber:
Eifeler Werkzeuge GmbH, 4000 Düsseldorf, DE
⑰ Vertreter:
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 5000 Köln; Meyers, J.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4600 Dortmund

⑰ Erfinder:
Lohmann, Jürgen, 5093 Burscheid, DE
⑰ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 2 28 977
GB 21 27 042
US 47 46 369
Patents Abstracts of Japan, C-507, June 24, 1988
Vol. 12/No. 223 (=JP 63-20 489A);

- ④ Verfahren zum Entschichten von Gegenständen mit einer Hartstoffbeschichtung sowie eine Lösung zur Durchführung des Verfahrens
⑤ Es wird eine Lösung beschrieben zum Entschichten von Gegenständen mit einer Hartstoffbeschichtung, enthaltend eine wäßrige Lösung von Tetra-Natriumdiphosphat und Wasserstoffperoxid. Diese Lösung kann in einem Verfahren zur Entschichtung von Gegenständen, die mit einer Titanitrid und/oder Titannitrid/carbid-Übergangsschicht beschichtet sind, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die zu entschichtenden Gegenstände, insbesondere aus Stahl, in Siedehitze behandelt.

DE 41 01 843 C 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entschichtung von mit Hartstoffbeschichtungen versehenen Gegenständen sowie eine Lösung zur Durchführung des Verfahrens.

Gegenstände, insbesondere aus Stahl gefertigte Werkzeuge, werden mit Hartstoffbeschichtungen versehen, um sie widerstandsfähig gegen mechanische Belastungen zu machen. Nachdem die Beschichtungen durch den erfindungsgemäßen Gebrauch der Gegenstände abgenutzt sind, werden diese entweder verworfen oder nach Entfernung der Beschichtung erneut mit Hartstoff beschichtet. Die Entschichtung erfolgt üblicherweise durch Strahlen mit Aluminiumoxid und Druckluft. Allerdings wird dabei in Kauf genommen, daß die Oberfläche des Gegenstandes durch die abrasive Wirkung des Entschichtungsmittels aufgerauht wird. In den meisten Fällen wird daher eine Nacharbeitung erforderlich. Bedingt dadurch erfolgt ein Abtrag, so daß die Maßhaltigkeit des Gegenstandes in Frage gestellt ist. Ein weiterer Nachteil der im Stand der Technik praktizierten mechanischen Entschichtungsmethoden besteht darin, daß Schneidkanten stark verrundet werden, so daß ein Nachschärfen, beispielsweise bei Zerspannungswerkzeugen, erforderlich wird. Die mechanischen Entschichtungsverfahren sind überdies sehr zeitintensiv, da Bearbeitungsschritte mechanischer Art nachgeschaltet werden müssen. Daher ist eine an sich wünschenswerte Aufarbeitung von abgenutzten Werkzeugen nur bei entsprechend teuren Werkzeugen wirtschaftlich.

Chemische Verfahren zur Entschichtung von mit Titanitrid- und/oder Titanitrid/carbid-Übergangsschichten beschichteten Gegenständen sind nicht bekannt. Es wird zwar beschrieben, daß Titanitrid in heißer Salpetersäure und starken Laugen (konzentrierte Kalilauge) angegriffen wird. Diese Chemikalien sind zur Entschichtung jedoch nicht geeignet, da auch der Grundkörper der mit den Hartstoffschichten beschichtet ist, von diesen Chemikalien gelöst wird. Des Weiteren ist bekannt, daß Titanitrid von Phosphaten angegriffen wird (Römpps Chemie Lexikon, 8. neu bearbeitete und erweiterte Auflage 1988, Seite 4282 unter dem Stichwort Titanitrid). Eine solche Behandlung führt jedoch nicht zu dem gewünschten Erfolg.

Die US-PS 47 46 396 offenbart eine erwärmte Lösung aus Wasserstoffperoxid und einer phosphorigen Säure mit schwach saurem bis schwach basischem pH-Wert als Oxidationslösung. Diese Mischung wird zusammen mit Beschleunigern und oberflächenaktiven Substanzen eingesetzt zur Entfernung von Schutzschichten auf einer Vielzahl von Metalloberflächen. Die Lösung zur Entfernung dieser Oberflächen selbst ist eine saure Lösung.

Aus Patents Abstracts of Japan, C-567, entsprechend der JP-OS 63-20 489, geht eine wasserstoffperoxidhaltige Lösung hervor, die mit 5 bis 99% Wasserstoffperoxid und 1 bis 95% eines alkalischen Agenses arbeitet. Als alkalisches Reagenz wird ein Alkalimetallhydroxid und Ammoniumhydroxid beschrieben. Die Lösung enthält weiterhin oberflächenaktive Stoffe, anorganische und organische Oxidationssuppressoren sowie geringe Mengen eines Metallsalzes, wie Nickelsulfat. Titancarbid- oder Titanitridschichten werden von Metallbasen, bestehend aus Kupfer, Zink, Nickel, Eisen und Legierungen davon entfernt ohne den Metallkern aufgrund langsamer Oxidationseffekte anzugreifen.

Die DD 2 28 977 betrifft ein Verfahren zum Ablösen

von Titanitridschichten, insbesondere von auf Nickel aufgebrachten Titanitridschichten. Dabei werden die zu behandelnden Teile für etwa drei Minuten in einen mit etwa 75°C heißen und einem Gehalt von 35 Ma.-% aufweisenden Wasserstoffperoxid gefülltem Behälter eingebracht. Der Behälter ist mit Dampf oder elektrisch heizbar. Die angelöste Hartstoffschicht wird anschließend mechanisch entfernt.

In der GB 21 27 042 A wird ein Verfahren zur Entfernung von Titanitridschichten von Edelstahlartikeln beschrieben. Dort wird eine Entfernung mit Schwefelsäure bei einer Temperatur von > 70°C beschrieben. Die Salpetersäure hat eine Konzentration von 15 bis 30 Vol.-%.

Das technische Problem der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines chemischen Verfahrens zur einfachen und wirtschaftlichen Entschichtung von Gegenständen, die mit Titanitrid und/oder einer Titanitrid/carbid-Übergangsschicht beschichtet sind sowie die darin zur Anwendung kommenden Chemikalien.

Gelöst wird dieses technische Problem durch ein Verfahren gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eine wäßrige Lösung enthaltend Tetra-Natriumdiphosphat und Wasserstoffperoxid.

Vorzugsweise werden Lösungen enthaltend 8 bis 12%-iges, bevorzugt 10%-iges, Tetra-Natriumdiphosphat, 8 bis 12%-iges, bevorzugt 10%-iges, Wasserstoffperoxid und freies Alkali verwendet. Vorzugsweise beträgt der pH-Wert 8 bis 12.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entschichtung von mit Hartstoffen beschichteten Gegenständen besteht darin, daß die zu entschichtenden Gegenstände mit einer Lösung enthaltend Tetra-Natriumdiphosphat und Wasserstoffperoxid bei erhöhter Temperatur behandelt werden. Dies kann in Glas- oder Stahlgefäßen durchgeführt werden, da diese Lösung lediglich die Titanitrid-Schicht angreift, während Gegenstände aus Stahl nicht angegriffen werden. Vorzugsweise werden in dem Verfahren eine 10%-ige Lösung von Tetra-Natriumdiphosphat und eine 10%-ige Perhydrolösung verwendet. Es hat sich herausgestellt, daß die Entschichtung, insbesondere bei Siedetemperatur der Entschichtungslösung, einfach und schnell durchführbar ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere geeignet, Gegenstände aus Stahl, die mit einer Hartstoffbeschichtung aus Titanitrid oder Titanitrid/carbid-Übergangsschicht beschichtet sind, zu entschichten.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Lösung gewährleistet in einfacher und wirtschaftlicher Weise die Entfernung einer Hartstoffschicht, insbesondere aus Titanitrid und/oder Titanitrid/carbid, von Gegenständen, insbesondere aus Stahl. Die Gegenstände, insbesondere Werkzeuge aus Stahl, werden dabei nicht angegriffen, so daß die durch die mechanische Behandlung auftretenden Nachteile vermieden werden. Die erfindungsgemäße Lösung greift darüber hinaus den Grundkörper nicht an, sondern ist ein selektives Lösungsmittel für die Hartstoffschicht.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert:

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Lösung geschieht durch Mischen von 100 g Tetra-Natriumdiphosphat plus 900 ml destilliertem Wasser plus 100 ml Perhydrol (33%-iges Wasserstoffperoxid).

Der gereinigte und entfettete Gegenstand wird mit mindestens dem dreifachen Volumenüberschuß an Reaktionslösung versetzt und durch Kochen der Lösung entschichtet. Bei nachlassender Reaktion kann das Sy-

stem durch Zugabe von Perhydrol reaktiviert werden. Es ist darauf zu achten, daß der pH-Wert im Bereich zwischen 8 und 12 bleibt.

Die Reaktionslösung und der zu entschichtende Gegenstand wird in Glas- oder Stahlgefäßen erhitzt.

Sofern bei zu starkem Sieden die Reaktionslösung auf etwa die Hälfte des Ausgangsvolumens eingedampft ist, kann eine Phosphatierung der bereits entschichteten Oberfläche auftreten bzw. die Oberfläche anlaufen. Zur Vermeidung dieser Störung wird Wasser zugegeben, um das ursprüngliche Volumen wieder herzustellen.

Nach Neutralisierung wird die Reaktionslösung verworfen. Sie kann bei entsprechender Verdünnung in das allgemeine Abwassersystem geleitet werden.

5

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entschichtung von mit Hartstoffen beschichteten Gegenständen, wobei die Gegenstände mit einer Lösung enthaltend Tetra-natrium-diphosphat und Wasserstoffperoxid bei erhöhter Temperatur behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zu behandelnden Gegenstände eine Hartstoffbeschichtung aus einer Titannitrid-Schicht oder einer Titannitrid/carbid-Übergangsschicht aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei eine 10%-ige Lösung von Tetra-natrium-diphosphat und eine 10%-ige Wasserstoffperoxidlösung verwendet wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Entschichtung bei Siedetemperatur der Entschichtungslösung durchgeführt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der zu entschichtende Gegenstand aus Stahl gefertigt ist.
6. Lösung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend eine wäßrige Lösung von Natriumdiphosphat und Wasserstoffperoxid.
7. Lösung nach Anspruch 6 enthaltend eine 8 bis 12%-ige wäßrige Lösung von Tetra-natrium-diphosphat, eine 8 bis 12%-ige Wasserstoffperoxidlösung und freies Alkali.
8. Lösung nach Anspruch 6 und/oder 7, wobei der pH-Wert zwischen 8 und 12 liegt.

20

25

30

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

- 11 -

unit time (in minutes). As shown in Figure 4 the optimum stripping rate is realized at a solution temperature exceeding 50°C and preferably between 60°C and 85°C.

Although the optimum solution temperature is above 50°C the solution may be operated at a temperature within a wide range extending from about 25°C to about 95°C as is evident from Figure 5 which is a plot of the solution active life in minutes as well as stripping efficiency against temperature. A preferred solution of H₂O + 1.32 mole/L H₂O₂ + 1.09 mole/L NH₄OH + 0.16 mole/L citric acid was used to develop the plot. The solution active life was found to decrease exponentially with increasing temperature from about 1000 minutes at 25°C to about 24 minutes at about 95°C. The stripping efficiency also decreases rapidly with increasing temperature. At higher operating temperatures of above about 85°C the solution active life is simply too short for any practical commercial use. Figure 5 should be evaluated in conjunction with Figure 4 which substantiates that the stripping rate is highest above 50°C. Accordingly from both Figure 4 and 5 a wide operating solution temperature of between 25°C to 85°C is practical although the highest stripping rate occurs above between 50°C and 85°C with 60°C - 80°C being the preferred range for optimum stripping with a reasonable solution active life.

The following Table IV is a compilation of the data obtained using various alkali ammonium compounds and NaOH at different pH levels for comparison with the results of Table II on the effect

- 12 -

of stripping efficiency for the various test solutions.

- 13 -

Table IV

Effects of Composition and pH Value on Stripping Efficiency

Solution	Composition Mole/L						Stripping Efficiency
	H ₂ O	H ₂ O ₂	NH ₄ OH	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	NaOH	NH ₄ HCO ₃ [*]	
21	bal.	1.32	—	0.16	1.07	—	—
22	bal.	1.32	—	0.16	1.64	—	—
23	bal.	1.32	—	0.16	4.11	—	—
24	bal.	1.32	0.51	0.10	1.93	—	—
25	bal.	1.32	—	0.10	—	1.01	—
26	bal.	1.32	—	—	—	1.27	—
27	bal.	1.32	—	0.05	—	1.27	—
28	bal.	1.32	—	0.10	—	—	0.61
29	bal.	1.32	—	0.10	—	—	—
30	bal.	1.32	—	—	9.11	—	0.43
31	bal.	1.32	—	—	6.11	—	—
						0.36	8
						8	1.8

^{*} Ammonium Bicarbonate
^{**} Ammonium Sulfate
^{***} Ammonium Tartrate

- 14 -

From the above Table IV it is apparent that a pH above 8 is necessary for the solution to provide an effective stripping efficiency and that ammonium compounds other than NH₄OH do not produce effective stripping efficiencies unless combined with NH₄OH or another source of hydroxyl ions such as NaOH. However, it is clear from all of the test data that NH₄OH is the preferred alkali source. The effective concentration for the three critical components, viz., a source of hydrogen peroxide, an alkali source of hydroxyl ions and acid is 0.29 mole/L to 4.71 mole/L, 0.29 mole/L to 3.23 mole/L and 0.026 mole/L to 0.76 mole/L, respectively. For the preferred components H₂O₂; NH₄OH and citric acid the preferred concentration is 0.59 mole/L to 4.71 mole/L, 0.37 mole/L to 3.23 mole and 0.05 mole/L to 0.66 mole/L, respectively.

Although the base metal in the test coupons were all of Inconel 718 other coupons including TiN coated stainless steels such as AISI440C and AISI 17-4 PH and alloy steels such as M50, M50NIL and Pyrowear 53 were tested using the preferred stripping solution. All demonstrated similar behavior to the TiN coated Inconel 718 coupons with no deleterious effect on the base metal.

The hydrogen peroxide component in the stripping solution of the present invention may be generated in situ from any source of peroxide which dissociates in water to form hydrogen peroxide such as a perborate, e.g. sodium perborate tetrahydrate (NaBO₃·4H₂O) or any other known peroxide compound which will readily dissociate into hydrogen peroxide

- 15 -

in the presence of water at atmospheric pressure and within the operating temperatures of the present invention. Ammonium peroxydisulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) is not a suitable source of hydrogen peroxide for the present invention as is evident from the following Table V despite the fact that ammonium peroxydisulfate is used to commercially produce hydrogen peroxide by hydrolysis at reduced pressure and elevated temperature.

In accordance with the following Table V TiN coated Inconel 718 coupons (1.5x25x50 mm) were immersed into separate peroxide containing solutions with a specified pH of above 8 and at temperatures of between 60°C and 65°C to evaluate the stripping effectiveness of the solutions with the different sources of peroxide.

- 16 -

TABLE V

Solution	H ₂ O	H ₂ O ₂	NaB ₀ ₃ ·4H ₂ O	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	NH ₄ OH	NH ₄ Cl	CH ₃ OH	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	pH	Stripping Efficiency (10 ⁻² g/cm ² /L)
4	Bal.	1.32	—	—	1.09	—	—	0.16	10	3.8
32	Bal.	—	0.65	—	—	—	—	0.16	8	0.7
33	Bal.	—	0.65	—	1.09	—	—	0.16	11	1.6
34	Bal.	—	—	1.05	2.54	0.66	0.13	—	9-10	0
35	Bal.	—	—	0.66	1.09	—	—	0.16	9-10	0
36	Bal.	1.32	—	—	1.09	0.5	0.13	—	9-10	1.2

SUBSTITUTE SHEET

- 17 -

As is evident from the above table no stripping action was observed in the solutions 34 and 35 containing ammonium peroxydisulfate and no weight loss was found on the test coupons. The solutions 32 and 33 with sodium perborate tetrahydrate were capable of stripping the TiN coating from an Inconel 718 substrate but at a reduced stripping efficiency. This is in sharp contrast to the effect of an otherwise identical stripping solution composition containing hydrogen peroxide.

Tables V and VI show the results of corrosion on the base metal when the acid component in the stripping solution contains the Cl⁻ ion. In solution No. 34 and 36, NH₄Cl and CH₃OH were used instead of an organic acid and in solutions No. 37-40 HCl was used. Both TiN coated Inconel 718 and 410 stainless steel coupons (1.5x25x50 mm in size) were immersed into the solution No. 36 and only 410 stainless steel exhibited corrosion attack due to the presence of the Cl⁻ ion from the NH₄Cl solution. In the tests in the following Table VI HCl was used as the acid component to strip TiN from different substrate materials at different concentration levels. Accordingly, the chloride concentration levels that cause pitting vary with the substrate material composition. If an acid containing the chloride ion is used in the stripping solution, the concentration of acid should be determined according to the substrate material used.

- 18 -

TABLE VI

Solution	Composition (Mole/L)				Substrate Material	Comments
	H ₂ O	H ₂ O ₂	NH ₄ OH	HCl		
37	Bal.	1.32	1.09	0.12	M50 Steel	Pitting corrosion attack
38	Bal.	1.32	1.09	0.35	410 SS	Pitting corrosion attack
39	Bal.	1.32	1.09	0.35	Inconel 718	No corrosion attack
40	Bal.	1.32	1.09	1.16	Inconel 718	Pitting corrosion attack

- 19 -

What I claim is:

1. A process for stripping a coating of a titanium compound from a base metal of a superalloy, stainless steel or alloy steel without suffering chemical attack to the base metal comprising the steps of:

immersing the base metal and coating into an aqueous solution containing hydrogen peroxide or a compound which dissociates into hydrogen peroxide in water, an alkali source of hydroxyl ions, and an acid, maintaining the solution temperature between about 25°C and 85°C and maintaining the pH of the aqueous solution at a pH of above at least 8.

2. A process as defined in claim 1 wherein the minimum concentration of hydrogen peroxide, said source of hydroxyl ions and said acid is .29 mole/L, 0.29 mole/L and 0.026 mole/L respectively.

3. A process as defined in claim 2 wherein said alkali source further comprises ammonium ions.

4. A process as defined in claim 3 wherein said acid is an organic acid selected from the carboxyl group or carboxyl-hydroxyl group.

5. A process as defined in claim 4 wherein the concentration of hydrogen peroxide, said alkali source and said organic acid is 0.29 mole/L to 4.71 mole/L, 0.37 mole/L to 3.23 mole/L and 0.026 mole/L to 0.76 mole/L respectively.

SUBSTITUTE SHEET

- 20 -

6. A process as defined in claim 5 wherein said alkali source comprises ammonium hydroxide.

7. A process as defined in claim 6 wherein said organic acid is citric acid.

8. A process as defined in claim 7 where said hydrogen peroxide is formed in situ from a perborate.

9. A process as defined in claim 8 wherein the concentration of hydrogen peroxide, said alkali source and said organic acid is .59 mole/L to 4.71 mole/L, 0.37 mole/L to 3.23 mole/L and 0.05 mole/L to 0.66 mole/L respectively.

10. A metal stripping composition for stripping a titanium compound from a base metal of a superalloy, stainless steel or alloy steel comprising an aqueous solution of an alkali source of hydroxyl ions; a source of hydrogen peroxide and an acid with the components in a concentration such that the pH of the solution is above 8.

11. A metal stripping composition as defined in claim 10 wherein said titanium compound is selected from the group consisting of TiN and TiB₂.

12. A metal stripping composition as defined in claim 11 wherein said acid is an organic acid selected from the carboxyl group or carboxyl-hydroxyl group.

- 21 -

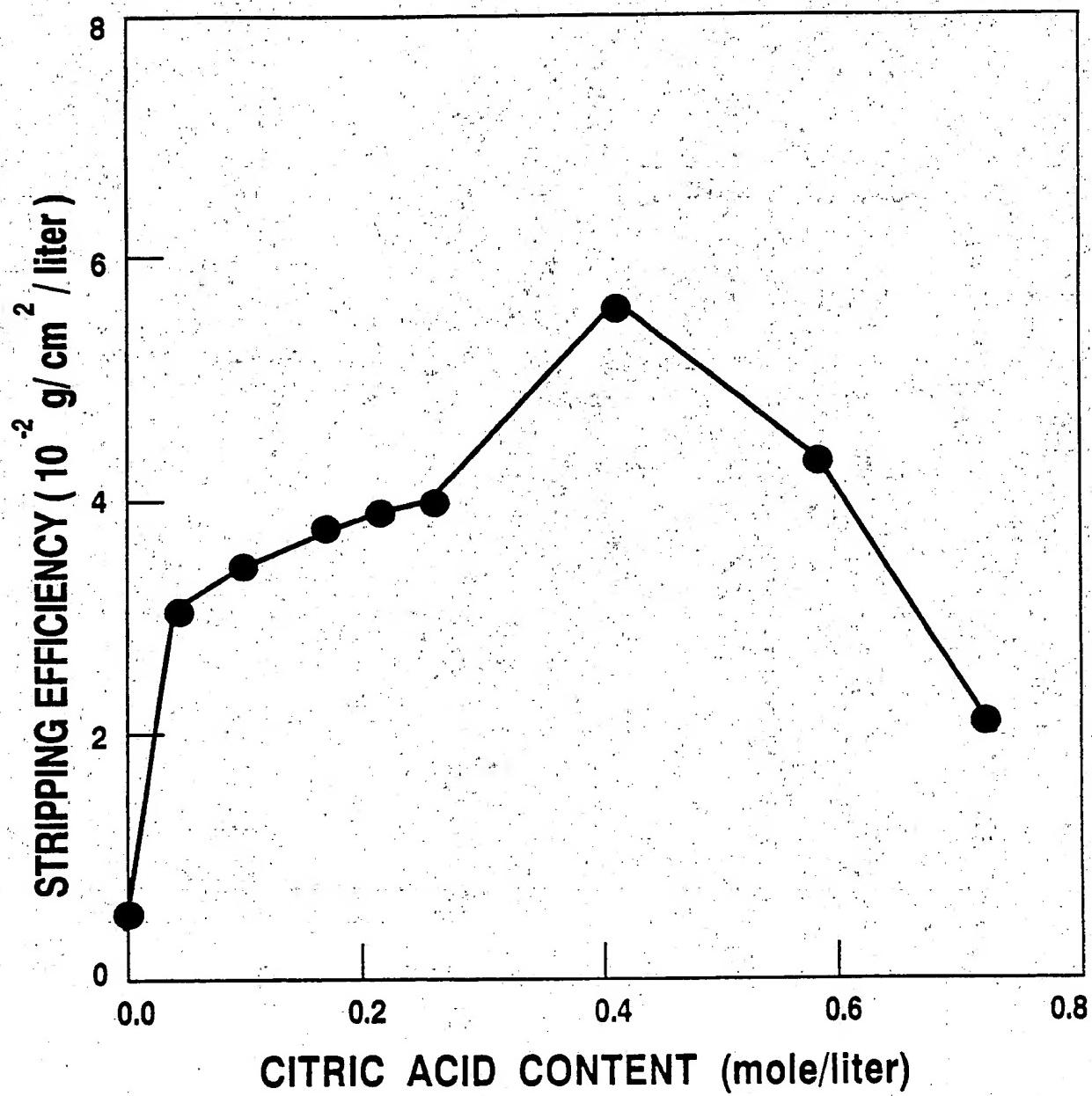
13. A metal stripping composition as defined in claim 12 wherein the minimum concentration of said source of peroxide, said source of hydroxyl ions and said acid is .29 mole/L, 0.29 mole/L and 0.026 mole/L respectively.

14. A metal stripping composition as defined in claim 13 wherein said alkali source comprises ammonium hydroxide.

15. A metal stripping composition as defined in claim 14 wherein said source of hydrogen peroxide is selected from the group consisting of hydrogen peroxide and a perborate.

16. A metal stripping composition as defined in claim 15 wherein said organic acid is citric acid.

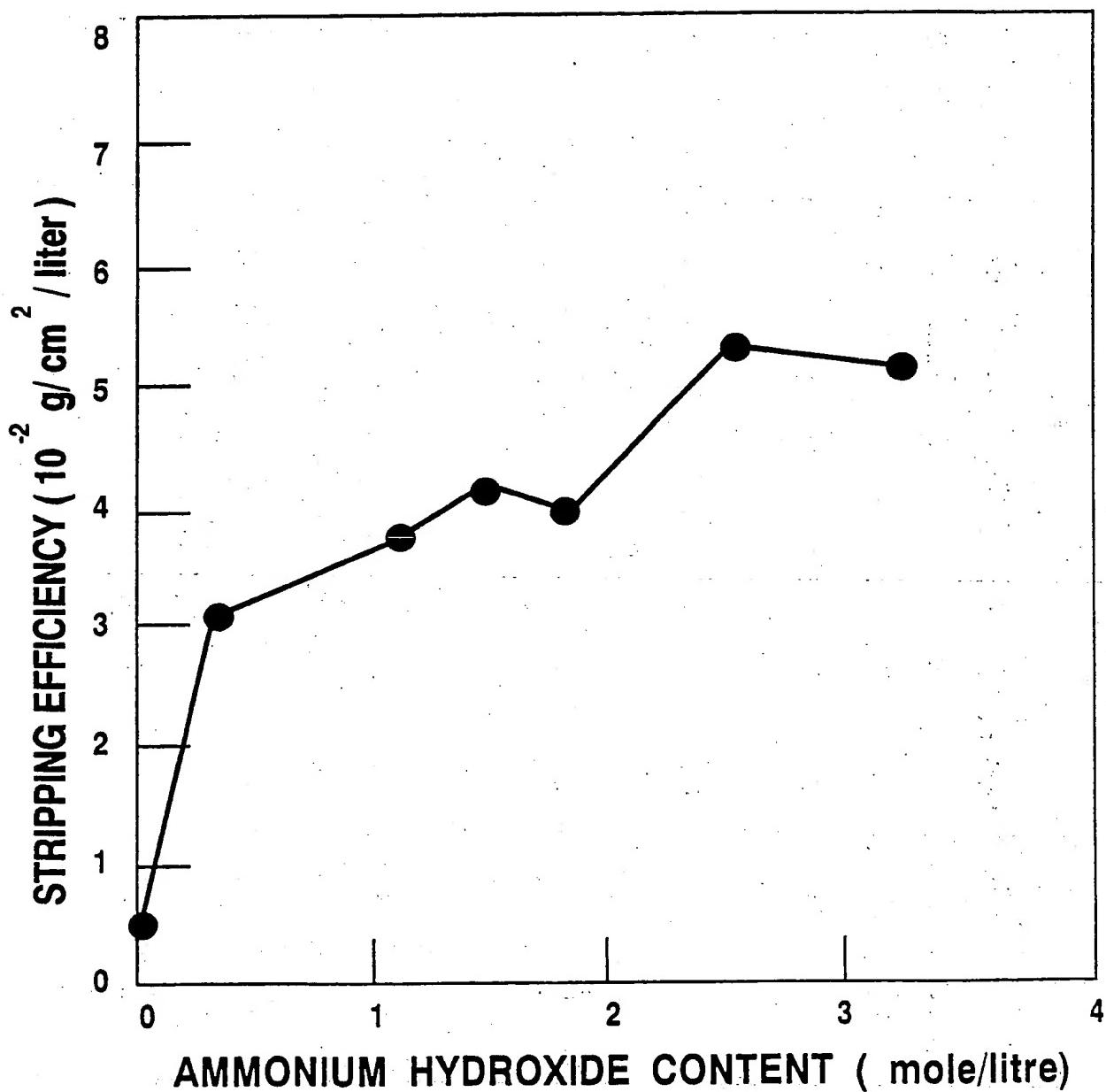
Fig. 1



SUBSTITUTE SHEET

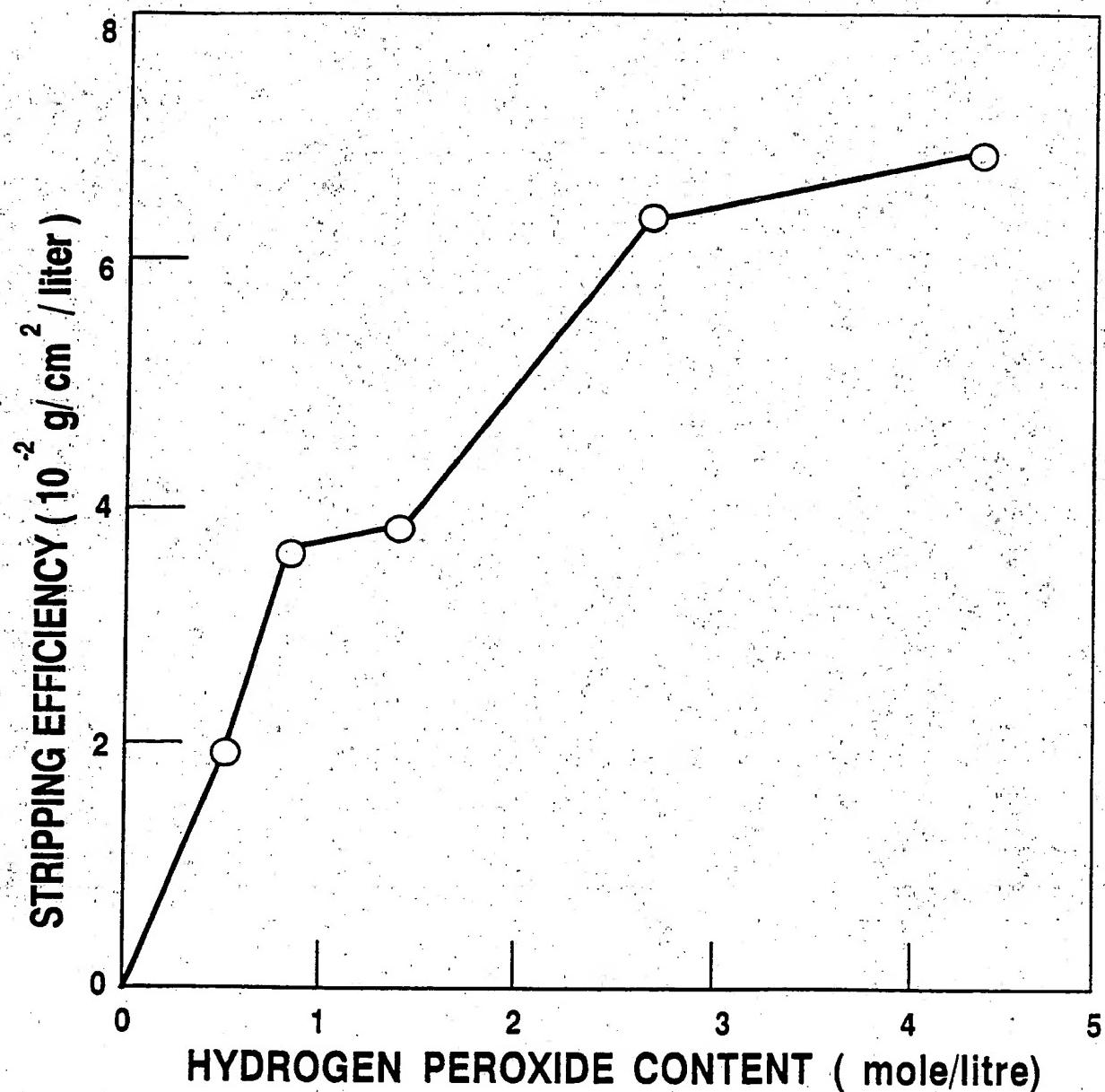
2/5

Fig. 2



3/5

Fig. 3



SUBSTITUTE SHEET

#5

Fig. 4

- $\text{H}_2\text{O}-1.32 \text{ mole/L} \text{ H}_2\text{O}_2-1.46 \text{ mole/L} \text{ NH}_4\text{OH}-0.16 \text{ mole/L} \text{ H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
- △ $\text{H}_2\text{O}-1.32 \text{ mole/L} \text{ H}_2\text{O}_2-1.09 \text{ mole/L} \text{ NH}_4\text{OH}-0.16 \text{ mole/L} \text{ H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

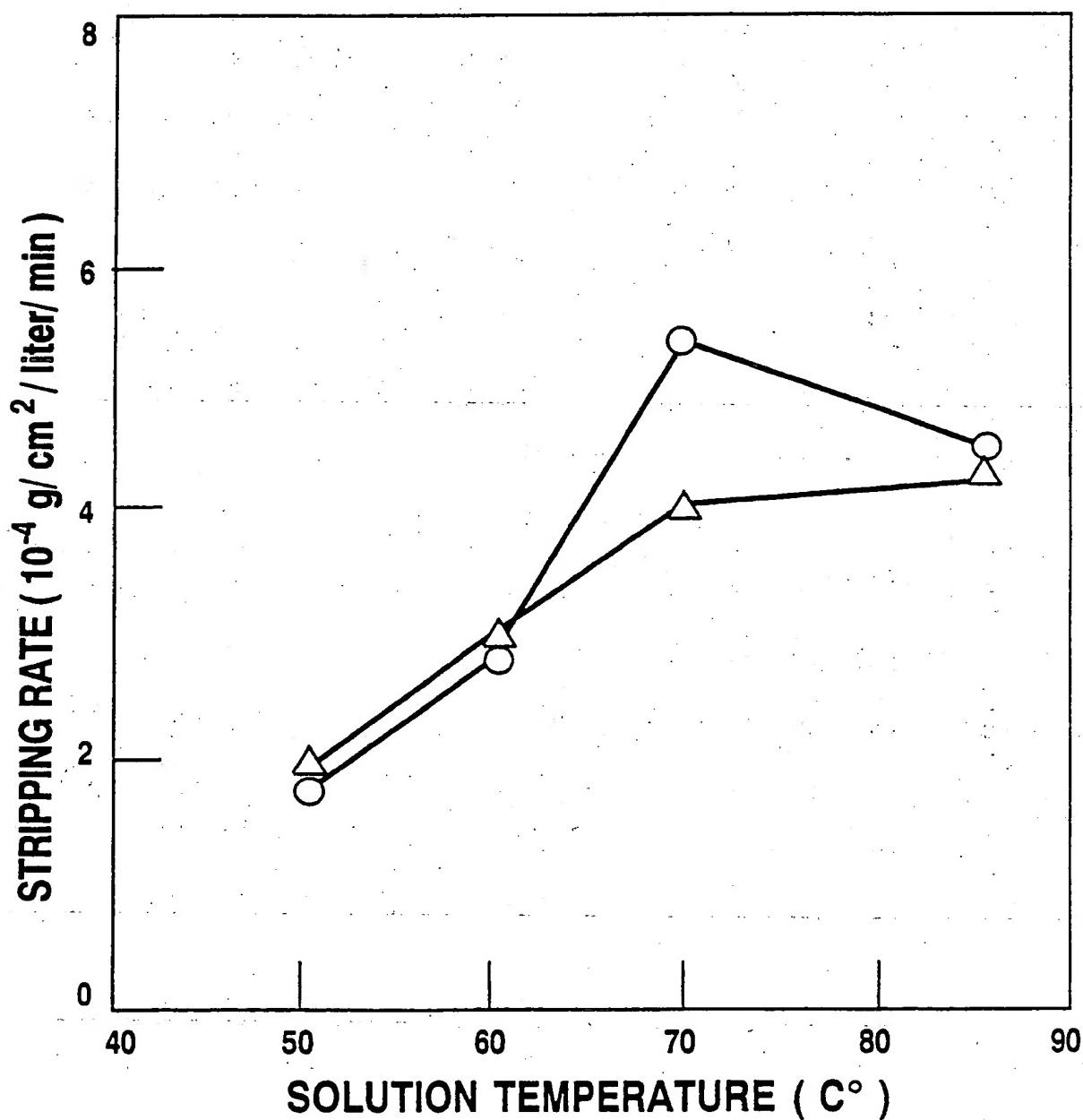
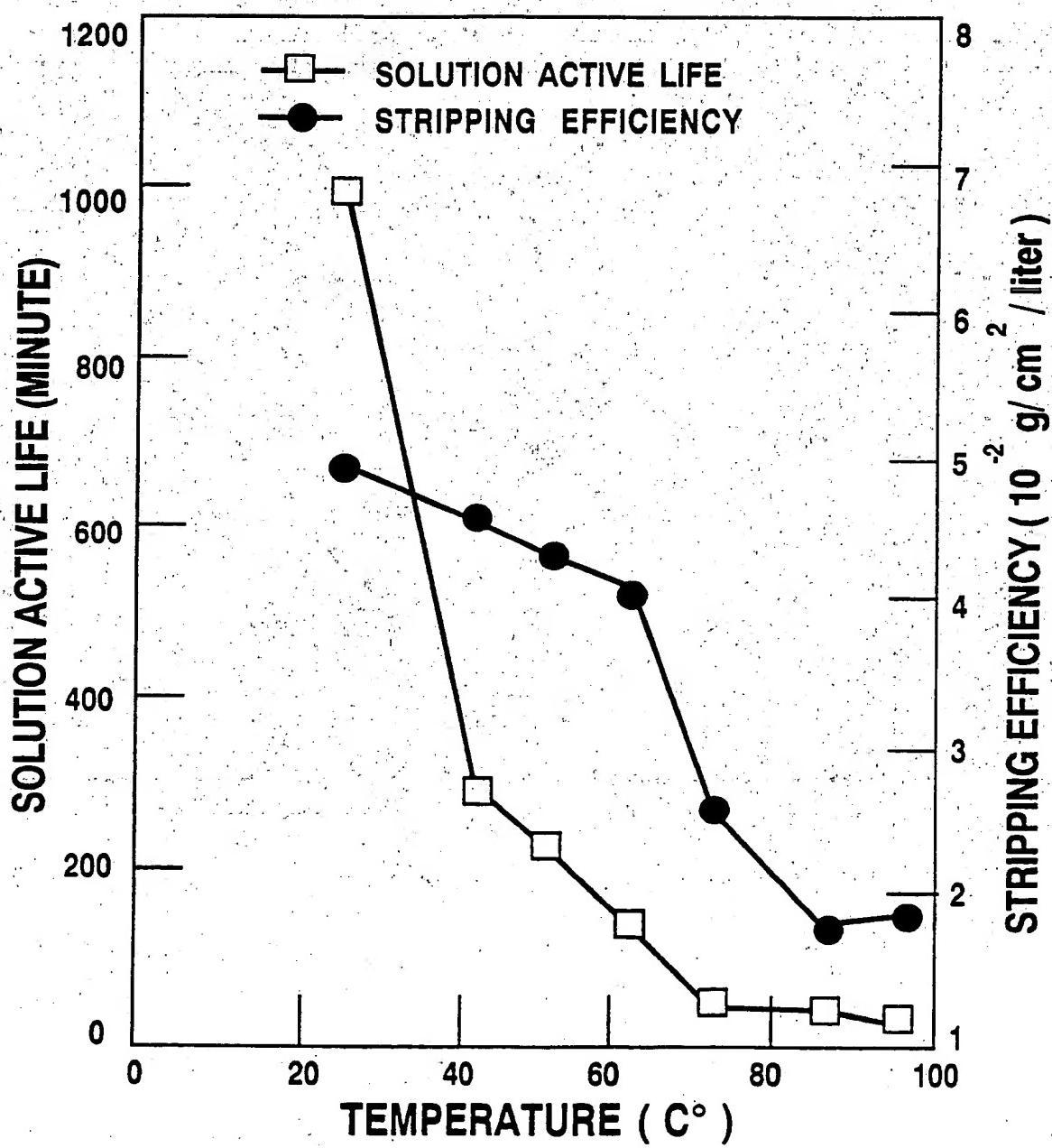


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 91/07505

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all)⁴

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. 5 C23G1/19;

C23G1/20

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched⁷

Classification System	Classification Symbols		
Int.Cl. 5	C23G ; C23C	C23F ;	F01D ; B23P

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched⁸III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP,A,0 257 671 (SOLVAY AND CIE) 2 March 1988	10
A	see claims 1,5,6	1
A	EP,A,0 165 104 (SOC. NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION) 18 December 1985 see page 2, line 10 - line 23; claim 1 see page 5, line 4 - page 6, line 14	1
A	US,A,4 443 268 (THOMAS G. COOK) 17 April 1984	
A	EP,A,0 354 463 (FUJITSU LIMITED) 14 February 1990	

¹⁰ Special categories of cited documents :¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

¹¹ "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention¹² "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step¹³ "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art¹⁴ "Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

Date of Mailing of this International Search Report

11 FEBRUARY 1992

25.02.92

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

EUROPEAN PATENT OFFICE

LANDAIS A.M.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.** US 9107505
SA 53025

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 11/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0257671	02-03-88	FR-A-	2601968	29-01-88
		JP-A-	63035787	16-02-88
		US-A-	4950359	21-08-90
EP-A-0165104	18-12-85	FR-A-	2564350	22-11-85
		CA-A-	1275871	06-11-90
		DE-A-	3564541	29-09-88
		US-A-	4655383	07-04-87
US-A-4443268	17-04-84	CA-A-	1180643	08-01-85
EP-A-0354463	14-02-90	JP-A-	2045927	15-02-90